(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 20. Juni 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/48248 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 3/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14583

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. Dezember 2001 (12.12.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

A 2087/2000 15. Dezember 2000 (15.12.2000) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT/AT]; St. Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÄTZSCH, Manfred [DE/AT]; Langbauernweg 4, A-4062 Wilhering/Thalheim (AT). DICKE, René [DE/AT]; Franckstrasse 26, A-4020

Linz (AT). MACHHERNDL, Markus [AT/AT]; Liebermann Weg 16/46, A-4060 Leonding (AT). GRANNER, Gerd [AT/AT]; Langwies 1, A-4061 Pasching (AT).

(74) Anwalt: VA TECH PATENTE GMBH & CO; Stahlstrasse 21a, A-4031 Linz (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BY, CA, CZ, EE, HU, NO, PL, RU, SK, TR, UA, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

 ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MODIFIED INORGANIC PARTICLES

(54) Bezeichnung: MODIFIZIERTE ANORGANISCHE PARTIKEL

(57) Abstract: The invention relates to modified inorganic particles with a layer structure with an average particle diameter of 5 nm to 20000 nm, comprising an outer shell consisting of aminoplasts which contain, interlamellarly, multifunctional C₁-C₃₀ amino compounds of the melamine, melamine derivative, urea, urea derivative, guanidine, guanidine derivative, cyanamide, dicyandiamide, sulphonamide and/or aniline-type. The invention also relates to the production of said modified inorganic particles and to their use in thermoplastics and duroplastics.

(57) Zusammenfassung: Modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 5 nm bis 20000 nm mit einer äusseren Hülle aus Aminoplasten, die interlamellar mehrfunktionelle C₁-C₃₀ Aminoverbindungen vom Typ Melamin, Melaminderivate, Harnstoff, Harnstoffderivate, Guanidin, Guanidinderivate, Cyanamid, Dicyandiamid, Sulfonamide und/oder Anilin entlalten, deren Herstellung und Verwendung in thermoplastischen und duroplastischen Kunststoffen.



WO 02/48248 PCT/EP01/14583

Modifizierte anorganische Partikel

Die Erfindung betrifft modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Anorganische Partikel mit Schichtstruktur wie Tonmineralien sowie deren Modifizierung mit Farbstoffen, mehrwertigen Alkoholen und Alkylammoniumionen sind bekannt [Lagaly, G., Clay minerals (1981)16, 1-21]. Weiterhin ist bekannt, anorganische Partikel mit Schichtstruktur als Kunststoffadditive in Elastomeren (EP 0 484 245) und Thermoplasten [Mülhaupt, R., Kunststoffe 87(1997)4, 482-486] einzusetzen. Von Nachteil ist die hohe Agglomeration der schichtförmigen Tonmineralien, so dass es nicht gelingt, schichtförmige Tonmineralien feinteilig in Thermoplastschmelzen zu verteilen.

Bekannte Lösungen für die Dispergierung von schichtförmigen Tonmineralien mit Partikelgrössen von 1 bis 500 nm in Kunststoffschmelzen sind der Zusatz von Aminsubstituierten Oniumkomplexen (WO 93 04 117) oder die Dispergierung von Phyllosilikaten durch Entwässerung und Komplexierung mit Lösungen wasser-unlöslicher Polymerer (EP 0 822 163). Diese Verfahren sind jedoch sehr aufwendig, niedermolekulare Verbindungen in den Blends bewirken einen Abfall der Festigkeit der Blends.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung sind anorganische Partikel mit Schichtstruktur, die eine gute Dispergierbarkeit in Kunststoffen besitzen und eine Verbesserung des Eigenschaftsspektrums von thermoplastischen und duroplastischen Kunststoffen, insbesondere von Polyolefinen, bewirken.

Die erfindungsgemässe Aufgabe wurde durch modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur gelöst, wobei die modifizierten anorganischen Partikel einen mittleren Partikeldurchmesser von 5 nm bis 20000 nm und eine äussere Hülle aus 0,1 bis 20 Masse%, bezogen auf das wasserfreie anorganische Partikel, Aminoplasten besitzen und interlamellar 20 bis 5000 Masse%, bezogen auf das wasserfreie anorganische Partikel, eines Gemischs aus 50 bis 98 Masse% von im wesentlichen mehrfunktionellen C₁-C₃₀ Aminoverbindungen vom Typ Melamin, Melaminderivate, Harnstoff, Harnstoffderivate, Guanidin, Guanidinderivate, Cyanamid, Dicyandiamid, Sulfonamide und/oder Anilin sowie deren Salze und 2 bis 50 Masse% Wasser enthalten.

Anorganische Partikel mit Schichtstruktur sind beispielsweise Silikate, Phosphate, Arsenate, Titanate, Vanadate, Niobate, Molybdate und/oder Manganate, insbesondere Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Ilerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Halloysit, Kenyait, Sauconit, Borfluorphlogopite und/oder synthetische Schichtsilikate, wobei die Schichtsilikate weiterhin besonders bevorzugt Schichtsilikate mit austauschbaren Kationen von Typ Alkali-, Erdalkali-, Aluminium-, Eisen- und/oder Mangan-Kationen, sind.

Beispiele für geeignete Phosphate mit Schichtstruktur sind Verbindungen der Formel $H_2[M^{IV}(PO_4)_2]_{x}H_2O$ ($M^{IV}=Zr$, Ti, Ge, SN, Pb) und CaPO₄R·H₂O (R=CH₃; C₂H₅).

Beispiele für geeignete Arsenate mit Schichtstruktur sind Verbindungen der Formel $H_2[M^{IV}(AsO_4)_2]$. $_xH_2O$ und $H[Mn(AsO_4)_2]$. $_xH_2O$, Beispiele für geeignete Titanate mit Schichtstruktur sind Verbindungen der Formel $Na_4Ti_9O_{20-x}H_2O$ und $K_2Ln_2Ti_3O_{10-x}H_2O$.

Synthetische Schichtsilikate werden beispielsweise durch Umsetzung von natürlichen Schichtsilikaten mit Natriumhexafiuorosilikat erzielt.

Insbesondere werden solche Schichtsilikate bevorzugt, deren Schichten einen Schichtabstand von rd. 0,4 nm bis 1,5 nm besitzen.

Die Aminoplaste der äusseren Hülle der erfindungsgemässen modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur sind bevorzugt Melaminharze, Harnstoffharze, Cyanamidharze, Dicyandiamidharze, Sulfonamidharze, Guanaminharze und/oder Anilinharze.

Bevorzugt werden als Melaminharze Polykondensate aus Melamin bzw. Melaminderivaten und C_1 - C_{10} -Aldehyden mit einem Molverhältnis Melamin bzw. Melaminderivat / C_1 - C_{10} -Aldehyden 1 : 1 bis 1: 6 sowie deren partielle Veretherungsprodukte mit C_1 - C_{10} -Alkoholen, wobei die Melaminderivate bevorzugt durch Hydroxy- C_1 - C_{10} -alkyl-gruppen , Hydroxy- C_1 - C_4 -alkyl(oxa- C_2 - C_4 -alkyl)₁₋₅-grup-pen und/oder durch Amino- C_1 - C_{12} -alkylgruppen substituierte Melamine, Diaminomethyltriazine und/oder Diaminophenyltriazine, besonders bevorzugt 2-(2-Hydro-xyethylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-(5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino)-4,6-di-ami-no-1,3,5-triazin und/oder 2,4,6-Tris-(6-

aminohexylamino)-1,3,5-triazin, Ammelin, Am-melid, Melem, Melon, Melam, Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tetrameth-oxymethylbenzoguanamin, Caprinoguanamin und/oder Butyroguanamin sind, und die C₁-C₁₀-Aldehyde bevorzugt Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Acrolein, Furfurol, Glyoxal und/oder Glutaraldehyd, besonders bevorzugt Formaldehyd, sind.

3

Die Melaminharze in der äusseren Hülle der erfindungsgemässen modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur können ebenfalls 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe von Melamin und Melaminderivaten, eingebaute Phenole und/oder Harnstoff enthalten. Als Phenolkomponenten sind dabei Phenol, C₁-C₉-Alkylphenole, Hydroxyphenole und/oder Bisphenole geeignet.

Beispiele für partielle Veretherungsprodukte von Melaminharzen mit C_1 - C_{10} -Alko-holen sind methylierte oder butylierte Melaminharze.

Beispiele für die in der äusseren Hülle der erfindungsgemässen modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur als Aminoplaste gegebenenfalls enthaltenen Harnstoffharze sind neben Harnstoff-Formaldehyd-Harzen ebenfalls Mischkondensate mit Phenolen, Säureamiden oder Sulfonsäureamiden.

Beispiele für die in der äusseren Hülle der erfindungsgemässen modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur als Aminoplaste gegebenenfalls enthaltenen Sulfonamidharze sind Sulfonamidharze aus p-Toluolsulfonamid und Formaldehyd.

Beispiele für die in der äusseren Hülle der erfindungsgemässen modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur als Aminoplaste gegebenenfalls enthaltenen Guanaminharze sind Harze, die als Guanaminkomponente Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tetramethoxymethylbenzoguanamin, Caprinoguanamin und/oder Butyroguanamin enthalten.

Beispiele für die in der äusseren Hülle der erfindungsgemässen modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur als Aminoplaste gegebenenfalls enthaltenen Anilinharze sind Anilinharze, die als aromatische Diamine neben Anilin ebenfalls Toluidin und/oder Xylidine enthalten können.

Die interlamellar in den erfindungsgemässen modifizierten anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur gegebenenfalls enthaltenen Melaminderivate sind bevorzugt durch Hydroxy-C₁-C₁₀-alkylgruppen , Hydroxy-C₁-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)₁₋₅-grup-pen und/oder durch Amino-C₁-C₁₂-alkylgruppen substituierte Melamine, Diaminomethyltriazine und/oder Diaminophenyltriazine, bevorzugt 2-(2-Hydroxyethylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-(5-Hydroxy-3-oxapentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(6-aminohexylamino)-1,3,5-triazin und/oder 2,4-(Di-5-hydroxy-3-oxapen-tylamin)-6-methyl-1,3,5-triazin, Ammelin, Ammelid, Melem, Melon und/oder Melam.

Die interlamellar in den erfindungsgemässen modifizierten anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur gegebenenfalls enthaltenen Harnstoffderivate sind Thioharnstoff sowie durch C_1 - C_{10} -alkylgruppen, C_6 - C_{14} -arylgruppen, Hydroxy- C_1 - C_{10} -alkylgruppen , Hydroxy- C_1 - C_4 -alkyl-(oxa- C_2 - C_4 -alkyl)₁₋₅-gruppen und/oder durch Amino- C_1 - C_{12} -alkylgruppen substituierter Harnstoff bzw. Thioharnstoff.

Die interlamellar in den erfindungsgemässen modifizierten anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur gegebenenfalls enthaltenen Salze von Melamin, Melaminderivaten, Harnstoff, Harnstoffderivaten, Guanidin, Guanidinderivaten, Cyanamid, Dicyandiamid, Sulfonamiden und/oder Anilin sind bevorzugt Salze mit anorganischen und/oder organischen Anionen, insbesondere Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate, Phosphate, Borate, Silikate, Cyanurate, Tosylate, Formiate, Acetate, Propionate, Butyrate und/oder Maleinate.

Die modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur werden erfindungsgemäss nach einem Verfahren hergestellt, bei dem in einem Rührreaktor Suspensionen von anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur in Wasser bzw. Mischungen aus 5 bis 99 Gew.% Wasser und 95 bis 1 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt von 2 bis 35 Masse% bei 20 bis 100°C und einer Verweilzeit von 10 bis 180 min mit Lösungen oder Suspensionen von mehrfunktionellen C₁-C₃₀ Aminoverbindungen vom Typ Melamin, Melaminderivate, Harnstoff, Harnstoffderivate, Guanidin, Guanidinderivate, Cyanamid, Dicyandiamid, Sulfonamide und/oder Anilin sowie deren Salze in Wasser bzw. Mischungen aus 5 bis 99 Gew.% Wasser und 95 bis 1 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 90 Masse% homogenisiert werden, wobei der Masseanteil der mehrfunktionellen C₁-C₃₀ Aminoverbindungen, bezogen auf das wasserfreie anorganische Partikel, 20 bis 5000 Masse% beträgt, nachfolgend zu der Dispersion der

beladenen anorganischen Partikel, gegebenenfalls nach partieller Abtrennung der flüssigen Phase, Aminoplastprepolymere vom Typ Melaminharze, Harnstoffharze, Cyanamidharze, Dicyan-diamidharze, Sulfonamidharze, Guanaminharze und/oder Anilinharze mit einem Molmassenzahlenmittel von 150 bis 1000 als Lösung in Wasser und/oder in organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen mit einem Harzanteil von 30 bis 98 Masse% sowie gegebenenfalls 0,1 bis 2,0 Masse%, bezogen auf die Aminoplastprepolymere, saure Katalysatoren, bei 20 bis 90°C eingetragen und umgesetzt werden, wobei der Aminoplastanteil in der Dispersion, bezogen auf das wasserfreie anorganische Partikel, 0,1 bis 20 Masse%, der Feststoffgehalt der Dispersion an anorganischen Partikeln 0,5 bis 35 Masse% und die Verweilzeit 10 bis 45 min beträgt, und nachfolgend die modifizierten anorganischen Partikel unter Abtrennung der flüssigen Phase bei 20 bis 180°C und einer Verweilzeit von 0,1 bis 8 Std. getrocknet werden.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung modifizierter anorganischer Partikel mit besteht darin, dass erfindungsgemäss in einem Rührreaktor Schichtstruktur Suspensionen von anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur in Wasser bzw. Mischungen aus 5 bis 99 Gew.% Wasser und 95 bis 1 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt von 2 bis 35 Masse% bei 20 bis 100°C und einer Verweilzeit von 10 bis 180 min mit Lösungen oder Suspensionen von mehrfunktionellen C₁-C₃₀ Aminoverbindungen vom Typ Melamin, Melaminderivate, Harnstoff, Harnstoffderivate, Cyanamid, Dicyandiamid, Sulfonamide Guanidin, Guanidinderivate und/oder Anilin sowie deren Salze in Wasser bzw. Mischungen aus 5 bis 99 Gew.% Wasser und 95 bis 1 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 90 Masse% homogenisiert werden, wobei der Masseanteil der mehrfunktionellen C1-C30 Aminoverbindungen, bezogen auf die wasserfreien anorganischen Partikel, 20 bis 5000 Masse% beträgt, nachfolgend zu der Dispersion der beladenen anorganischen Partikel, gegebenenfalls nach partieller Abtrennung der flüssigen Phase, 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die wasserfreien anorganischen Partikel, C₁-C₁₀-Aldehyde als 5 bis 50% Lösungen in Wasser bzw. Mischungen aus 5 bis 99 Gew.% Wasser und 95 bis 1 Masse% C₁-C₈-Alkoholen, die gegebenenfalls 0,05 bis 1,0 Masse%, bezogen auf die C1-C10-Aldehyde, saure Katalysatoren enthalten, innerhalb 10 bis 90 min bei 50 bis 90°C zugesetzt werden, und nachfolgend die modifizierten anorganischen Partikel unter Abtrennung der flüssigen Phase bei 20 bis 180°C und einer Verweilzeit von 0,1 bis 8 Std. getrocknet werden.

Die bei der Herstellung der modifizierten anorganischen Partikel eingesetzten C₁-C₁₀-Aldehyde sind bevorzugt Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Acrolein, Benzaldehyd, Furfurol, Glyoxal, Glutaraldehyd, Phthalaldehyd und/oder Terephthalaldehyd, besonders bevorzugt Formaldehyd.

Beispiele für geeignete saure Katalysatoren bei den erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung modifizierter anorganischer Partikel mit Schichtstruktur sind anorganische Säuren wie Salzsäure oder Schwefelsäure und/oder organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Milchsäure. Bevorzugt werden Säuren mit Pufferfunktion wie Citronensäure, Essigsäure und/oder Phosphorsäure oder saure Salze mit Pufferfunktion wie Natriumhydrogenphosphat oder Kaliumhydrogenphosphat.

Die modifizierten anorganischen Partikel sind insbesondere zur Flammfestmachung von Kunststoffen, bevorzugt in Kombination mit anorganischen und/oder organischen Salzen mit Ammonium-, Alkylammonium-, Arylammonium, Phosphonium-, Alkylphosphonium-, Arylphosphonium- Alkali- und/oder Erdalkali-Kationen und/oder Phosphat-, Phosphit-, Phosphonat-, Silikat- und/oder Borat-Anionen und/oder mit mehrwertigen Alkoholen vom Typ Erythrit, Pentaerythrit, Pentit und/oder Hexit , sowie als Additiv zur Erhöhung der Kratzfestigkeit, UV-Beständigkeit und Verbesserung der Barriereeigenschaften von Kunststoffen und Kunststofflaminaten, sowie als Katalysator bzw. Katalysatorträger, geeignet.

In der Anwendung der modifizierten anorganischen Partikel als Kunststoffadditiv ist es von Vorteil, den modifizierten anorganischen Partikel 0,1 bis 5 Masse%, bezogen auf die modifizierten anorganischen Partikel, wasserlösliche, in Wasser dispergierbare und/oder in Wasser emulgierbare Polymere, bevorzugt Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Maleinsäureanhydrid-Copolymere und/oder gesättigte bzw. unge-sättigte Polyester, zuzusetzen.

In der Anwendung der modifizierten anorganischen Partikel als Additiv zur Flammfestmachung von Kunststoffen werden insbesondere Kombinationen bevor-zugt, die Ammoniumpolyphosphat und Pentaerythrit enthalten.

Erfindungsgemäss sind weiterhin Polyolefine mit einem Gehalt von 1 bis 60 Masse%, bezogen auf die eingesetzten Polyolefine, modifizierten anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls als weitere Zusatzstoffe anorganischen bzw. organischen Salzen, Füllstoffen, Verstärkerstoffen, polymeren Dispergatoren, Hilfsstoffen und/oder mehrwertige Alkoholen,

wobei die anorganischen bzw. organischen Salze Salze mit Ammonium-, Alkylammonium-, Phosphonium-, Alkylphosphonium-, Arylphosphonium-, Alkali- und/oder Erdalkali-Kationen und/oder Salze mit Phosphit-, Phosphat-, Phosphonat-, Silikat- und/oder Borat-Anionen sind, die bis zu 25 Masse% im Polyolefin enthalten sein können, wobei die Füllstoffe und/oder Verstärkerstoffe anorganische bzw. organische Füllstoffe und/oder Fasern sind, die bis zu 40 Masse% im Polyolefin enthalten sein können, wobei die polymeren Dispergatoren wasserlösliche, in Wasser dispergierbare und/oder in Wasser emulgierbare Polymere sind, die bis zu 3 Masse% im Polyolefin enthalten sein können,

und wobei die mehrwertigen Alkohole mehrwertige Alkohole vom Typ Erythrit, Pentaerythrit, Pentit und/oder Hexit sind, die bis zu 15 Masse% im Polyolefin enthalten sein können.

Bevorzugt beträgt der Anteil der modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur 3 bis 30 Masse%, bezogen auf die Polyolefine.

Die erfindungsgemässen Polyolefine enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe besitzen ein verbessertes Eigenschaftsspektrum in Bezug auf Flammfestigkeit, Zähigkeit, Kratzfestigkeit, UV-Beständigkeit und Barriereeigenschaften.

Bevorzugt sind die erfindungsgemässen Polyolefine enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe Poly- C_2 - C_5 - α -Olefine bzw. Copolymere aus C_2 - C_5 - α -Olefinen und α -Olefinen mit 2 bis 18 C-Atomen vom Typ lineare und/oder verzweigte Polyethylen - Homo- und/oder -Copolymere, Cycloolefin-Ethylen-Copolymere, Polypropylen-Homopolymere, statistische Propylen-Copolymere, Propylen - Blockcopolymere, statistische Propylen-Blockcopolymere, isotaktisches Polybuten-1 und/oder 4-Methylpenten-1- Homo- und/oder -Copolymere.

Als Füllstoffe können in den erfindungsgemässen Polyolefinen enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe Al₂O₃, Al(OH)₃, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Ruß, Talkum, Gesteinsmehl, Holzmehl, und/oder Cellulosepulver enthalten sein.

Beispiele für Verstärkerstoffe in den erfindungsgemässen Polyolefinen enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe sind Holzfasern, Cellulosefasern, Flachs, Jute und Kenaf.

Bevorzugte Verstärkerstoffe, die in den erfindungsgemässen Polyolefinen mit einem Gehalt an modifizierten anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen enthalten sein können, sind anorganische Fasern, insbesondere Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern, insbesondere Cellulosefasern, und/oder Kunststofffasern, insbesondere Fasern aus Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyestern und/oder Polyamiden.

In den erfindungsgemässen Polyolefinen enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe können als polymere Dispergatoren wasserlösliche, in Wasser dispergierbare und/oder in Wasser emulgierbare Polymere enthalten sein.

Beispiele für wasserlösliche Polymere, die in den erfindungsgemässen Polyolefinen mit einem Gehalt an modifizierten anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen enthalten sein können, sind Polyvinylalkohol, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und/oder Carboxymethylcellulose.

Die in den erfindungsgemässen Polyolefinen enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe gegebenenfalls enthaltenen Wasser dispergierbaren bzw. in Wasser emulgierbaren Polymere sind Thermoplaste, Elastomere und/oder Wachse.

Beispiele für geeignete Thermoplaste sind Celluloseester, Celluloseether, Polyvinylacetat, Polyvinylpropionat, Polyacrylate, ungesättigte bzw. gesättigte Polyester,

Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polypropylenoxid und/oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymere. Als Maleinsäureanhydrid-Copolymere werden Copolymere bevorzugt, bei denen die Anhydridgruppen durch Amidierung und/oder Imidierung mit hydrophoben Kohlenwasserstoffsubstituenten oder durch Veresterung mit hydrophilen Polyalkylenoxidsubstituenten modifiziert sind.

Beispiele für in Wasser dispergierbare bzw. in Wasser emulgierbare Elaste sind Styren-Butadien-Kautschuke, Acrylatkautschuke, Polyurethane und/oder Fluorelastomere.

Beispiele für geeignete Wachse sind Polyolefinoxidatwachse wie Polyethylenwachsoxidate oder Wachse auf Basis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren.

Besonders bevorzugte polymere Dispergatoren, die in den erfindungsgemässen Polyolefinen mit einem Gehalt an modifizierten anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen gegebenenfalls enthalten sind, sind Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Maleinsäureanhydrid-Copolymere und/oder ungesättigte bzw. gesättigte Polyester.

Die erfindungsgemässen Polyolefine enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe können nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem Mischungen aus Polyolefinen, modifizierten anorganischen Partikeln und gegebenenfalls als weitere Zusatzstoffe anorganischen bzw. organischen Salzen, Füllstoffen, Verstärkerstoffen, polymeren Dispergatoren in Form von Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen, Hilfsstoffen und/oder mehrwertigen Alkoholen in kontinuierlichen Knetern aufgeschmolzen oder bei dem Polyolefine in kontinuierlichen Knetern aufgeschmolzen werden und die Dosierung der modifizierten anorganischen Partikel und gegebenenfalls anorganischen bzw. organischen Salzen, Füllstoffen, Verstärkerstoffen, polymeren Dispergatoren in Form von Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen und/oder mehrwertigen Alkoholen in die Polymerschmelze erfolgt, die Mischungen bei Massetemperaturen 30 bis 100 grd oberhalb der Schmelz- bzw. Erweichungstemperatur der Polyolefine homogenisiert, gegebenenfalls vacuumentgast, ausgetragen und granuliert werden, oder direkt aus der Schmelze zu Halbzeugen oder Formstoffen ausgeformt werden, wobei der Gehalt der Polyolefine an modifizierten anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls als weitere Zusatzstoffe anorganischen bzw. organischen Salzen, Füllstoffen, Verstärkerstoffen, polymeren

Dispergatoren, Hilfsstoffen und/oder mehrwertigen Alkoholen 1 bis 60 Masse%, bezogen auf die eingesetzten Polyolefine, beträgt.

Als kontinuierliche Kneter werden bei der Herstellung der erfindungsgemässen Polyolefine enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe bevorzugt Doppelschneckenextruder mit L/D 30 bis 48 oder Einschneckenextruder mit Plungerschnecke eingesetzt.

Bei der Herstellung können weiters als Hilfsstoffe 0,01 bis 2,5 Masse% Stabilisatoren, 0,1 bis 1 Masse% Antistatika und/oder 0,01 bis 5 Masse% Verarbeitungshilfsmittel, jeweils bezogen auf die eingesetzten Polyolefine, zugesetzt werden.

Geeignete Stabilisatoren sind bevorzugt Mischungen aus 0,01 bis 0,6 Masse% phenolischen Antioxidantien, 0,01 bis 0,6 Masse% 3-Arylbenzofuranonen, 0,01 bis 0,6 Masse% Verarbeitungsstabilisatoren auf Basis von Phosphiten , 0,01 bis 0,6 Masse% Hochtemperaturstabilisatoren auf Basis von Disulfiden und Thioäthern und/oder 0,01 bis 0,8 Masse% sterisch gehinderten Aminen (HALS).

Als Verarbeitungshilfsmittel können bei der Herstellung der erfindungsgemässen Polyolefine enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse zugesetzt werden.

Bevorzugt enthalten die bei der Herstellung der erfindungsgemässen Polyolefine enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe eingesetzten Polyolefine bzw. Olefincopolymere 0,05 bis 2 Masse%, bezogen auf die eingesetzten Polyolefine, Säure-, Säureanhydrid- und/oder Epoxid-Gruppen enthaltende Olefincopolymere und/oder Olefinpfropfcopolymere, bevorzugt Ethylen-Butylacrylat-Acrylsäure-Terpolymere mit einem Acrylsäuregehalt von 0,1 bis 2 mit einem Maleinsäureanhydrid-gepfropftes Polypropylen Masse% oder Maleinsäureanhydridgehalt von 0,05 bis 0,5 Masse%, als Kompatibilisator für die modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur und die anorganischen bzw. organischen Salze und/oder mehrwertigen Alkohole. Die Olefinpfopfcopolymere können nach üblichen Verfahren durch Umsetzung des Polyolefins mit dem ungesättigten Monomer in Gegenwart thermisch zerfallender Radikalbildner in fester Phase oder in der Schmelze hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Polyolefine enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe weisen ein verbessertes Eigenschaftsspektrum, insbesonders eine gute Flammfestigkeit auf. Sie werden insbesondere als Folien, Fasern, Platten, Rohre, Beschichtungen, Hohlkörper, Spritzgusserzeugnisse und Schaumstoffe angewendet. Der besondere Vorteil dieser Halbzeuge und Formstoffe besteht in der verbesserten Flammfestigkeit, Zähigkeit, Kratzfestigkeit, UV-Beständigkeit und den verbesserten Barriereeigenschaften.

Erfindungsgemäss sind weiterhin duroplastische Kunststoffe mit einem Gehalt von 2 bis 80 Masse%, bezogen auf die eingesetzten duroplastischen Kunststoffe, modifizierten anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls als weitere Zusatzstoffe anorganischen bzw. organischen Salzen, Füllstoffen, Verstärkerstoffen, polymere Dispergatoren, Hilfsstoffen und/oder mehrwertige Alkoholen,

wobei die anorganischen bzw. organischen Salze Salze mit Ammonium-, Alkylammonium-, Phosphonium-, Alkylphosphonium-, Arylphosphonium-, Alkali-und/oder Erdalkali-Kationen und/oder Salze mit Phosphit-, Phosphat-, Phosphonat-, Silikat- und/oder Borat-Anionen sind, die bis zu 60 Masse% in den duroplastischen Kunststoffen enthalten sein können,

wobei die Füllstoffe und/oder Verstärkerstoffe anorganische bzw. organische Füllstoffe und/ oder Fasern sind, die bis zu 70 Masse% in den duroplastischen Kunststoffen enthalten sein können,

wobei die polymeren Dispergatoren wasserlösliche, in Wasser dispergierbare und/oder in Wasser emulgierbare Polymere sind, die bis zu 5 Masse% in den duroplastischen Kunststoffen enthalten sein können,

und wobei die mehrwertigen Alkohole mehrwertige Alkohole vom Typ Erythrit, Pentaerythrit, Pentit und/oder Hexit sind, die bis zu 30 Masse% in den duroplastischen Kunststoffen enthalten sein können.

Bevorzugt enthalten die duroplastischen Kunststoffe 5 bis 50 Masse% modifizierte anorganische Partikel, bezogen auf die duroplastischen Kunststoffe.

Beispiele für duroplastische Kunststoffe sind Melaminharze, Harnstoffharze, Guanaminharze, Cyanamidharze, Dicyandiamidharze, Sulfonamidharze oder Anilinharze.

Die duroplastischen Kunststoffe können aus Aminoplasten der gleichen Zusammensetzung bestehen, die Bestandteil der äusseren Hülle der modifizierten anorganischen Partikel sein kann.

Die in den duroplastischen Kunststoffen enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur gegebenenfalls enthaltenen weiteren Zusatzstoffe können Zusatzstoffe sein, die ebenfalls in den Polyolefinen enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthalten sein können.

duroplastischen Die Kunststoffe erfindungsgemässen enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe werden nach einem Verfahren hergestellt, bei dem Mischungen aus Duroplast-Vorkondensaten, modifizierten anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur und gegebenenfalls als weitere Zusatzstoffe anorganischen bzw. organischen Salzen, Füllstoffen, Verstärkerstoffen, polymeren Dispergatoren in Form von Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen, Hilfsstoffen und/oder mehrwertigen Alkoholen nach üblichen Verfahren zu Halbzeugen oder Formstoffen ausgeformt und gehärtet werden, wobei der Gehalt der Blends an modifizierten anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls als weitere Zusatzstoffe anorganischen bzw. organischen Salzen, Dispergatoren, Hilfsstoffen Füllstoffen, Verstärkerstoffen, polymeren und/oder mehrwertigen Alkoholen 1 bis 80 Masse%, bezogen auf die eingesetzten duroplastischen Kunststoffe, beträgt,

wobei die anorganischen bzw. organischen Salze Salze mit Ammonium-, Alkylammonium-, Phosphonium-, Alkylphosphonium-, Arylphosphonium-, Alkali-und/oder Erdalkali-Kationen und/oder Salze mit Phosphit-, Phosphat-, Polyphosphate, Phosphonat-, Silikat- und/oder Borat-Anionen sind, die bis zu 45 Masse% im duroplastischen Kunststoff enthalten sein können,

wobei die Füllstoffe und/oder Verstärkerstoffe anorganische bzw. organische Füllstoffe und/ oder Fasem sind, die bis zu 60 Masse% im duroplastischen Kunststoff enthalten sein können,

wobei die polymeren Dispergatoren wasserlösliche, in Wasser dispergierbare und/oder in Wasser emulgierbare Polymere sind, die bis zu 5 Masse% im duroplastischen Kunststoff enthalten sein können,

und wobei die mehrwertigen Alkohole mehrwertige Alkohole vom Typ Erythrit, Pentaerythrit, Pentit und/oder Hexit sind, die bis zu 15 Masse% im duroplastischen Kunststoff enthalten sein können.

Eine bevorzugte Variante zur Herstellung der erfindungsgemässen duroplastischen Kunststoffe enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe besteht darin, dass die Duroplast-Vorkondensate durch Polykondensation der den Duroplast-Vorkondensaten zugrundeliegenden Monomeren in Gegenwart der modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur und gegebenenfalls als weitere Zusatzstoffe anorganischen bzw. organischen Salzen, Füllstoffen, Verstärkerstoffen, Hilfsstoffen polymeren Dispergatoren und/oder mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden.

Die in den erfindungsgemässen duroplastischen Kunststoffen enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe gegebenenfalls enthaltenen wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymere als polymere Dispergatoren können bei der Herstellung der duroplastischen Kunststoffe ebenfalls in situ gebildet werden, indem zu den als wässrige Dispersionen bzw. Emulsionen vorliegenden Mischungen aus Aminoplast-Vorkondensaten und modifizierten anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur vor der Herstellung der duroplastischen Kunststoffe anstelle von polymeren Dispergatoren Mischungen aus ethylenisch ungesättigten Monomeren und thermisch zerfallenden Radikalbildnern zugesetzt werden, aus denen die wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymere gebildet werden. Beispiele für geeignete ethylenisch ungesättigte Monomere sind Acrylamid, Vinylpyrrolidon, C₄-C₁₈-(Meth)acrylsäureester und/oder Vinylacetat.

Bevorzugte Halbzeuge und Formstoffe aus Polyolefinen bzw. duroplastischen Kunststoffe enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe sind Folien, Prepregs, Fasern, Platten, Rohre, Beschichtungen, Hohlkörper, Spritzgusserzeugnisse und Schaumstoffe.

Die erfindungsgemässen Halbzeuge und Formstoffe aus Polyolefinen enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe können nach üblichen thermoplastischen Verarbeitungsverfahren hergestellt werden, wobei Poly- C_2 - C_5 - α -Olefine bzw. Copolymere aus C_2 - C_5 - α -Olefinen und α -Olefinen mit 2 bis 18 C-Atomen enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur und gegebenenfalls als weitere Zusatzstoffe anorganische bzw. organische Salze, Füllstoffe, Verstärkerstoffe, polymere Dispergatoren, Hilfsstoffe und/oder mehrwertige Alkohole in kontinuierlichen Knetern, bevorzugt in Extrudern mit L/D von 30 bis 48, bei Temperaturen von 30 bis 120°C oberhalb der Schmelz- bzw. Erweichungstemperaturen der Polyolefine aufgeschmolzen, homogenisiert, und

- A) über eine Ringdüse ausgetragen, unter Einpressen von Luft als Blasfolie abgezogen und aufgewickelt werden, oder
- B) über eine Breitschlitzdüse ausgetragen, auf eine Chill-Roll-Anlage aufgebracht und als Deckelfolie abgezogen und aufgewickelt werden oder bei Chill-Roll-Anlagen mit mehreren Breitschlitzdüsen als Coextrusionsfolie abgezogen und aufgewickelt werden, oder
- C) als Schmelze auf ein Mischwalzwerk und nachfolgend auf einen Kalander aufgegeben werden und als Tiefziehfolie abgezogen und aufgewickelt werden oder auf Flächenbahnen aus Metallfolien, Kunststoffolien, Papierbahnen oder Textilbahnen aufgesiegelt und als Mehrkomponentenverbunde abgezogen und aufgewickelt werden, oder
- D) als Schmelze auf einen Glättwerk aufgegeben und als Tiefziehfolie abgezogen und aufgewickelt, als Platte über Transportbänder abgezogen und geschnitten oder auf Flächenbahnen aus Metallfolien, Kunststoffolien, Papierbahnen oder Textilbahnen aufgesiegelt und als Mehrkomponentenverbunde abgezogen und aufgewickelt werden, oder
- E) über eine Profildüse ausgetragen und als Profil abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden, oder
- F) über eine Ringdüse ausgetragen, unter Einpressen von Luft als Schlauch abgezogen und aufgewickelt oder als Rohr abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden, oder
- G) nach Eindosierung von Treibmitteln über eine Breitschlitzdüse ausgetragen oder unter Einpressen von Luft über eine Ringdüse ausgetragen und als Schaumfolie abgezogen und aufgewickelt oder über eine Runddüse ausgetragen, als Strang abgezogen und in Partikelschaumsegmente geschnitten werden, oder

WO 02/48248 PCT

H) über eine Breitschlitzdüse einer Rohrbeschichtungsanläge ausgetragen und schmelzflüssig auf das rotierende Rohr aufgesiegelt werden, oder

15

- iber eine Ringdüse unter vorheriger Einführung der Leiteradern oder der verkabelten Einzelkabel ausgetragen und als Einzelkabel oder als mit einem Kabelmantel versehenen verkabelten Einzelkabeln abgezogen und aufgewickelt werden, oder
- K) durch Ringdüsen als schlauchförmiger Vorformling extrudiert, durch Ausblasen in einem temperierten geteilten Blaswerkzeug zum Hohlkörper umgeformt und gegebenenfalls in einem zweiten Blaswerkzeug einer zusätzlichen Längsverstreckung durch einen Streckstempel und einer weiteren radialen Verstreckung durch Blasluft unterzogen werden, oder
- L) in ein temperiertes Spritzgiesswerkzeug zur Herstellung des Vorformlings eingespritzt und nach Entnahme, gegebenenfalls bevorzugt separater Temperierung des Vorformlings in einem Konditionierungswerkzeug in das Blaswerkzeug überführt und durch Ausblasen zum Hohlkörper umgeformt werden, oder
- M) in Spritzgussmaschinen, bevorzugt mit Dreizonenschnecken einer Schneckenlänge von 18 bis 24 D, hohen Einspritzgeschwindigkeiten und bei Werkzeugtemperaturen von 5 bis 70°C, zu Spritzgussformteilen verarbeitet werden, oder
- N) in Schmelzspinnanlagen aus Plastifizierextruder, Schmelzepumpe, Schmelzeverteiler, Kapillarwerkzeug, Blasschacht und Nachfolgeeinrichtungen aufgeschmolzen und mittels Schmelzepumpe durch das Kapillarwerkzeug in den Blasschacht extrudiert und als Fäden abgezogen und in Nachfolgeeinrichtungen weiterverarbeitet werden.

Geeignete Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen und Formstoffen aus Mischungen von Duroplast-Vorkondensaten, modifizierten anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen zu Halbzeugen und Formstoffen sind

- Rezepturierung zu Formmassen und thermischen Verarbeitung zu Pressteilen, Spritzgussteilen, Fäden oder Profilen durch Pressen, Spritzguss, Schmelzspinnen oder Extrusion, oder
- Verarbeitung von Lösungen der Duroplast-Vorkondensate, die die modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur dispergiert enthalten, zu Duroplastfasern durch Zentrifugenspinnen, Fadenziehen, Extrudieren oder Fibrillierungsprozesse, gegebenenfalls unter nachfolgender Reckung, und Härtung, oder
- Verarbeitung von Lösungen der Duroplast-Vorkondensate, die die modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur dispergiert enthalten, zu Mikrokapseln

- durch Eintrag in eine emulgatorfreie wässrige Dispersion von festen oder flüssigen Kapselkernbildnern, Aushärtung und Sprühtrocknung, oder
- Verarbeitung von Lösungen der Duroplast-Vorkondensate, die die modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur dispergiert enthalten, zu geschlossenzelligen Schaumstoffen durch Eintrag in eine emulgatorfreie wässrige Dispersion von flüchtigen Kohlenwasserstoffen, Inertgasen und/oder anorganischen Carbonaten, und Austrag der Hohlpartikel entweder in Formen und Aushärtung zu geschlossenzelligen Schaumstoffen oder durch ein Formwerkzeug und Aushärtung zu geschlossenzelligen geschäumten Profilen, oder
- Verarbeitung von Lösungen der Duroplast-Vorkondensate, die die modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur dispergiert enthalten, zu offenzelligen Schaumstoffen durch Eintrag in eine wässrige Treibmittelemulsion von flüchtigen Kohlenwasserstoffen, Inertgasen und/oder anorganischen Carbonaten, Erwärmung auf die Siede- bzw. Zersetzungstemperatur des Treibmittels und Austrag entweder in Formen und Aushärtung zu offenzelligen Schaumstoffen oder durch ein Formwerkzeug und Aushärtung zu offenzelligen geschäumten Profilen, oder
- Herstellung von Lackbeschichtungen durch Rezepturierung von Lösungen der Duroplast-Vorkondensate, die die modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur dispergiert enthalten, zu Lackharzlösungen bzw. Lackharzdispersionen und nachfolgend Auftrag der Lackharzlösungen bzw. Lackharzdispersionen auf flächige Trägermaterialien, Trocknung und Härtung, oder
- Herstellung von Schichtpressstoffen bzw. Laminaten durch Rezepturierung von Lösungen der Duroplast-Vorkondensate, die die modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur dispergiert enthalten, zu Tränkharzlösungen bzw. Tränkharzdispersionen und nachfolgend Tränkung von flächigen Trägermaterialien, Laminierung und Härtung, oder
- Verarbeitung von Duroplast-Vorkondensaten, die die modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur dispergiert enthalten, nach der Giessharztechnologie zu Halbzeugen, Formstoffen oder Beschichtungen.

Beispiel 1

In einem 20 I - Rührreaktor mit Bodenablassventil wird eine Mischung aus 600 g Melamin, 600 g Natriummontmorillonit (Südchemie AG, Moosburg, BRD) und 12 I Wasser auf 80°C erwärmt und 2 Std. gerührt, wobei der Natriummontmorillonit quillt. Mit 115 g HCl wird der

pH-Wert der Suspension auf pH=5,0 eingestellt und nach 1 Std. Rühren bei 80°C werden innerhalb von 30 min 360 ml Formaldehyd (30%) zugesetzt. Nach 2 Std. Rühren bei 80°C werden die modifizierten anorganischen Partikel in einem Zellenfilter abgetrennt, chloridfrei gewaschen und bei 75°C/8 Std. im Vacuum getrocknet. Die Ausbeute an modifiziertem Natriummontmorillonit beträgt 1200 g.

Die Primärteilchen des modifizierten Natriummontmorillonits besitzen einen durch Transmissionselektronenmikroskopie ermittelten mittleren Teilchendurchmesser von 150 nm.

ATR-Untersuchungen der modifizierten anorganischen Partikel ergaben eine Oberflächenbeschichtung der Partikel mit Melamin-Formaldehyd-Harz.

Zur Ermittlung des Gehalts an freiem intercaliertem Melamin in den Silikatzwischenschichten wurden 12 g der modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur 48 Std. mit Wasser extrahiert. Nach Eindampfen des Extrakts und Vacuumtrocknung wurden 5,2 g eines weissen Pulvers erhalten. Die Auflösung in Wasser und Fraktionierung mittels HPLC (Waters HPLC 2690, UV-Detektion bei 220 nm, Säule Develosil RP Aquaeus 5mcm 250*2mm, Elution durch 0,05M NaH₂PO₄ / Acetonitril (Lösungsmittelgradient) ergab folgende Zusammensetzung, bezogen auf die Melamin-Eduktmenge : 68 Masse% Melamin; 32 Masse% Hydroxymethylolmelamin und höhermolekulare Oligomere.

Beispiel 2

In einem 20 I - Rührreaktor mit Bodenablassventil wird eine Mischung aus 500 g Melamin, 50 g Harnstoff, 50 g Thioharnstoff, 600 g Calciummontmorillonit (Süd-chemie AG, Moosburg, BRD) und 12 I Wasser auf 80°C erwärmt und 2 Std. gerührt, wobei der Calciummontmorillonit quillt. Mit 115 g HCl wird der pH-Wert der Suspension auf ca. pH=5,0 eingestellt und nach 1 Std. Rühren bei 80°C werden innerhalb von 30 min 450 ml einer Mischung aus Formaldehyd (30%) und Glutaraldehyd (50%), Molverhältnis 4:1. Nach 2 Std. Rühren bei 80°C werden die modifizierten anorganischen Partikel in einem Zellenfilter abgetrennt, chloridfrei gewaschen und bei 75°C/8 Std. im Vacuum getrocknet. Die Ausbeute an modifiziertem Calciummontmorillonit beträgt 1150 g.

Die Primärteilchen des modifizierten Calciummontmorillonits besitzen einen durch Transmissionselektronenmikroskopie ermittelten mittleren Teilchendurchmesser von 650 nm.

ATR-Untersuchungen der modifizierten anorganischen Partikel ergaben eine Oberflächenbeschichtung der Partikel mit Aminoplast.

Zur Ermittlung des Gehalts an freien intercalierten mehrfunktionellen Aminoverbin-dungen in den Silikatzwischenschichten wurden 12 g der modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur 48 Std. mit Wasser extrahiert. Nach Eindampfen des Extrakts und Vacuumtrocknung wurden 5,0 g eines weissen Pulvers erhalten. Die Auflösung in Wasser und Fraktionierung mittels HPLC (Waters HPLC 2690, UV-Detektion bei 220 nm, Säule Develosil RP Aquaeus 5mcm 250*2mm, Elution durch 0,05M NaH₂PO₄ / Acetonitril (Lösungsmittelgradient) ergab folgende Zusammensetzung, bezogen auf die Eduktmenge an mehrfunktionellen Aminoverbindungen : 60 Masse% Melamin; 6 Masse% Harnstoff; 6 Masse% Thioharnstoff; 28 Masse% methylolierte mehrfunktionelle Aminoverbindungen und höhermolekulare Oligomere.

Beispiel 3

In einem 10 I - Rührreaktor werden 5 kg 30% wässrige Formalinlösung und 1,74 kg Melamin eingetragen und bei 80°C unter Rühren innerhalb 120 min kondensiert.

In einem zweiten 200 I - Rührreaktor mit Turborührer wird eine Mischung aus 6 kg Melamin, 6 kg Natriummontmorillonit (Südchemie AG, Moosburg, BRD) und 120 I Wasser auf 80°C erwärmt und 2 Std. gerührt, wobei der Natriummontmorillonit quillt. Mit 1,15 kg HCl wird der pH-Wert der Suspension auf pH=5,0 eingestellt und 1 Std. bei 80°C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird zu der gerührten Dispersion die wässrige Lösung des Aminoplast-Vorkondensats innerhalb 30 min bei hoher Mischintensität (40 m/s) zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 60 min wird die Dispersion ausgetragen, die modifizierten anorganischen Partikel in einem Zellenfilter abgetrennt, chloridfrei gewaschen und bei 75°C/8 Std. im Vacuum getrock-net. Die Ausbeute an modifiziertem Natriummontmorillonit beträgt 13,4 kg.

Die Primärteilchen des modifizierten Natriummontmorillonits besitzen einen durch Transmissionselektronenmikroskopie ermittelten mittleren Teilchendurchmesser von 950 nm.

ATR-Untersuchungen der modifizierten anorganischen Partikel ergaben eine Oberflächenbeschichtung der Partikel mit Melaminharz.

Zur Ermittlung des Gehalts an freiem intercaliertem Melamin in den Silikatzwischenschichten wurden 12 g der modifizierten anorganischen Partikel mit Schichtstruktur 48 Std. mit Wasser extrahiert. Nach Eindampfen des Extrakts und Vacuumtrocknung wurden 5,6 g eines weissen Pulvers erhalten. Die Auflösung in Wasser und Fraktionierung mittels HPLC (Waters HPLC 2690, UV-Detektion bei 220 nm, Säule Develosil RP Aquaeus 5mcm 250*2mm, Elution durch 0,05M NaH₂PO₄ / Acetonitril (Lösungsmittelgradient) ergab folgende Zusammensetzung, bezogen auf die Melamin-Eduktmenge: 71 Masse% Melamin; 29 Masse% Hydroxymethylolmelamin und höhermolekulare Oligomere.

Beispiel 4

In einem 20 I - Rührreaktor werden 5,4 kg 30% wässrige Formalinlösung, 1,3 kg Wasser und 4,0 kg Melamin eingetragen und bei 80°C unter Rühren innerhalb 120 min kondensiert.

In einem zweiten 200 I - Rührreaktor mit Turborührer wird eine Mischung aus 6 kg Melamin, 6 kg Natriummontmorillonit (Südchemie AG, Moosburg, BRD) und 120 I Wasser auf 80°C erwärmt und 2 Std. gerührt, wobei der Natriummontmorillonit quillt. Mit 1,15 kg HCI wird der pH-Wert der Suspension auf pH=5,0 eingestellt und 1 Std. bei 80°C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird zu der gerührten Dispersion die wässrige Lösung des Aminoplast-Vorkondensats innerhalb 30 min bei hoher Mischintensität (40 m/s) zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 60 min wird die Dispersion ausgetragen, die modifizierten anorganischen Partikel in einem Zellenfilter abgetrennt, chloridfrei gewaschen und bei 75°C/8 Std. im Vacuum getrocknet.

Die Ausbeute an modifiziertem Natriummontmorillonit beträgt 17,1 kg.

Die Primärteilchen des modifizierten Natriummontmorillonits besitzen einen durch Transmissionselektronenmikroskopie ermittelten mittleren Teilchendurchmesser von 650 nm.

ATR-Untersuchungen der modifizierten anorganischen Partikel ergaben eine Oberflächenbeschichtung der Partikel mit Melaminharz.

Zur Ermittlung des Gehalts an freiem intercaliertem Melamin in den Silikatzwischenschichten wurden 12 g der modifizierten anorganischen Partikel Schichtstruktur 48 Std. mit Wasser extrahiert. Nach Eindampfen des Extrakts und Vacuumtrocknung wurden 5,6 g eines weissen Pulvers erhalten. Die Auflösung in Wasser und Fraktionierung mittels HPLC (Waters HPLC 2690, UV-Detektion bei 220 nm, Säule Develosil RP Aquaeus 5mcm 250*2mm, Elution durch 0,05M NaH₂PO₄ / Acetonitril (Lösungsmittelgradient) ergab folgende Zusammensetzung, bezogen auf die Melamin-Eduktmenge: 69 Masse% Melamin; 31 Masse% Hydroxymethylolmelamin und höhermolekulare Oligomere.

Beispiel 5

In einen Leistritz-Extruder ZSK 27, L/D=44 mit Seitenstromdosierung für pulverförmige Medien und einer Dekompressionszone für Vacuumentgasung, Temperaturprofil 20/200/ 200/200/200/200/200/200/200/200°C, wird eine Mischung eines Propylen-Copolymers (Schmelzindex 16,0 g/10 min bei 230°C/2,16 kg, Ethylengehalt 4,8 Masse%) mit 20 Masse% Ammoniumpolyphosphat, 5 Masse% Pentaerythrit, 0,15 Masse% 2-tert.Butyl-4,6-diisopropylphenol, 0,10 Masse% Bis-2,2,6,6-tetrame-thyl-4-piperidylsebazat, und 0,3 Masse%, jeweils bezogen auf das Propylen-Copolymer, an Calciumstearat mit 14,25 kg/h dosiert, aufgeschmolzen und homogenisiert. Nachfolgend wird in die Polyolefinschmelze über eine Dosiereinrichtung für pulverförmige Medien in die Zone 4 mit 0,75 kg/h das Beispiel 3 dosiert. Nach intensiver Natriummontmorillonit nach Homogenisierung wird die Mischung in der Dekompressionszone entgast, ausgetragen und granuliert.

Daraus hergestellte Prüfkörper besitzen eine Kerbschlagzähigkeit von 10 kJ/m² und einen Elastizitätsmodul von 2250 MPa. Die Prüfung der Flammwidrigkeit nach UL 94 (1,6 mm) ergibt die Einordnung in die Klasse V-0.

Beispiel 6

Daraus hergestellte Prüfkörper besitzen eine Kerbschlagzähigkeit von 8 kJ/m² und einen Elastizitätsmodul von 2450 MPa. Die Prüfung der Flammwidrigkeit nach UL 94 (1,6 mm) ergibt die Einordnung in die Klasse V-0.

Beispiel 7

Herstellung der Laminierharzlösung

In einem 150 Liter - Rührreaktor mit Rückflusskühler und Hochgeschwindigkeitsdispergator werden 35 kg einer 30% wässrigen Aldehydlösung aus Formaldehyd/Furfural 9:1, 8 kg Melamin, 2 kg Anilin und 2,5 kg 2-(2-Hydroxyethyl-amino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin eingetragen, mit Natronlauge auf pH=7,0 eingestellt und bei 80°C unter Rühren innerhalb 35 min kondensiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden zu der Reaktionsmischung 1,2 kg modifizierte anorganische Partikel nach Beispiel 1 zugesetzt und 45 min bei 45°C gerührt.

Verarbeitung der Aminoplast-Lösung mit dispergierten modifizierten anorganischen Partikeln zu Laminaten.

Zur Herstellung der Laminate wird mit der Laminierharzlösung, die 0,2% Citronensäure / Phthalsäure 1:1 als Härter, 5 Masse% modifizierte anorganische Partikel und jeweils 1 Masse% Benetzungs- und Trennmittel enthält, ein Dekorpapier (Flächenmasse 80 g/m²) und ein Kraftpapier als Kernpapier (Flächenmasse 180 g/m²) bei 25°C imprägniert. Nach Trocknung im Umluftofen bei 140°C auf eine Flüchte von 7,2% besitzt das Dekorpapier einen Anteil an gefülltem Laminierharz von 58 Masse% und das Kraftpapier einen Anteil an gefülltem Laminierharz von 46 Masse%. Nachfolgend werden zwei Schichten des imprägnierten Dekorpapiers mit einer Lage Kernpapier zwischenliegend in einer Laminierpresse mit einem Druck von 90 bar bei 155°C 120 s zusammengepresst.

Zur Prüfung der Zähigkeit wurde die Nachverformbarkeit des resultierenden Laminats untersucht. Bei Biegung des Laminats um einen auf 160°C aufgeheizten 2,5 mm Metalldorn trat keine Rissbildung des Laminats auf.

Patentansprüche

- 1. Modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur, dadurch gekennzeichnet, dass die modifizierten anorganischen Partikel einen mittleren Partikeldurchmesser von 5 nm bis 20000 nm und eine äussere Hülle aus 0,1 bis 20 Masse%, bezogen auf das wasserfreie anorganische Partikel, Aminoplasten besitzen und interlamellar 20 bis 5000 Masse%, bezogen auf das wasserfreie anorganische Partikel, eines Gemischs aus 50 bis 98 Masse% von im wesentlichen mehrfunktionellen C₁-C₃₀ Aminoverbindungen vom Typ Melamin, Melaminderivate, Harnstoff, Harnstoffderivate, Guanidin, Guanidinderivate, Cyanamid, Dicyandiamid, Sulfonamide und/oder Anilin sowie deren Salze und 2 bis 50 Masse% Wasser enthalten.
- 2. Modifizierte anorganische Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Partikel mit Schichtstruktur Silikate, Phosphate, Arse-nate, Titanate, Vanadate, Niobate, Molybdate und/oder Manganate, bevorzugt Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Ilerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Halloysit, Kenyait, Sauconit, Borfluorphlogopite und/oder synthetische Schichtsilikate, und wobei die Schichtsilikate weiterhin bevorzugt Schichtsilikate mit austauschbaren Kationen von Typ Alkali-, Erdalkali-, Aluminium-, Eisen- und/oder Mangan-Kationen, sind.
- 3. Modifizierte anorganische Partikel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-zeichnet, dass die Aminoplaste Melaminharze, Harnstoffharze, Cyanamidharze, Dicyandiamidharze, Sulfonamidharze, Guanaminharze und/oder Anilinharze sind.
- 4. Modifizierte anorganische Partikel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Melaminharze Polykondensate aus Melamin bzw. Melaminderivaten und C1-C10-Aldehyden mit einem Molverhältnis Melamin bzw. Melaminderivat / C₁-C₁₀-Aldehyden 1: 1 bis 1: 6 sowie deren partielle Veretherungsprodukte mit C₁-C₁₀-Alkoholen sind, wobei die Melaminderivate bevorzugt durch Hydroxy-C₁-C₁₀-alkyl-gruppen , Hydroxy-C₁-C₄-alkyl(oxa-C₂-C₄-alkyl)₁₋₅-gruppen und/ oder durch Amino-C₁-C₁₂-alkylgruppen Melamine, Diaminomethyltriazine und/oder Diaminophenyltriazine, substituierte 2-(2-Hydroxy-ethylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, besonders bevorzugt Hydroxy-3-oxapentylamino)-4,6-dia-mino-1,3,5-triazin und/oder 2,4,6-Tris-(6-amino-Ammelid, Melem, Melon, Melam, hexylamino)-1,3,5-triazin, Am-melin.

Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tetramethoxymethylbenzoguanamin, Caprinoguanamin und/oder Butyroguan-amin sind, und die C₁-C₁₀-Aldehyde bevorzugt Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Acrolein, Furfurol, Glyoxal und/oder Glutaraldehyd, besonders bevorzugt Formaldehyd, sind.

- 5. Modifizierte anorganische Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Melaminderivate durch Hydroxy-C₁-C₁₀-alkylgruppen , Hydroxy-C₁-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)₁₋₅-gruppen und/oder durch Amino-C₁-C₁₂-alkylgruppen substituierte Melamine, Diaminomethyltriazine und/oder Diaminophenyltriazine, bevorzugt 2-(2-Hydroxy-ethyl-amino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-(5-Hydroxy-3-oxapentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(6-aminohexylamino)-1,3,5-triazin und/oder 2,4-(Di-5-hydroxy-3-oxapentylamin)-6-methyl-1,3,5-tri-azin, Ammelin, Ammelid, Melem, Melon und/oder Melam sind.
- 6. Modifizierte anorganische Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Harnstoffderivate Thioharnstoff, sowie durch C₁-C₁₀-alkylgruppen, C₆-C₁₄-arylgruppen, Hydroxy-C₁-C₁₀-alkylgruppen , Hydroxy-C₁-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)₁₋₅-gruppen und/oder durch Amino-C₁-C₁₂-alkylgruppen substituierter Harnstoff bzw. Thioharnstoff sind.
- 7. Modifizierte anorganische Partikel nach Anspruch 1, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Salze von Melamin, Melaminderivaten, Harnstoff, Harnstoffderivaten, Guanidin, Guanidinderivaten, Cyanamid, Dicyandiamid, Sulfonamiden und/oder Anilin Salze mit anorganischen und/oder organischen Anionen, bevorzugt Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate, Phosphate, Borate, Silikate, Cyanurate, Tosylate, Formiate, Acetate, Propionate, Butyrate und/oder Maleinate sind.
- 8. Modifizierte anorganische Partikel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die C₁-C₁₀-Aldehyde Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Acrolein, Benzaldehyd, Furfurol, Glyoxal, Glutaraldehyd, Phthalaldehyd und/oder Terephthalaldehyd, bevorzugt Formaldehyd, sind.
- 9. Verfahren zur Herstellung modifizierter anorganischer Partikel mit Schicht-struktur, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Rührreaktor Suspensionen von

anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur in Wasser bzw. Mischungen aus 5 bis 99 Gew.% Wasser und 95 bis 1 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt von 2 bis 35 Masse% bei 20 bis 100°C und einer Verweilzeit von 10 bis 180 min mit Lösungen oder Suspensionen von mehrfunktionellen C₁-C₃₀ Aminoverbindungen vom Melaminderivate, Harnstoff, Harnstoffderivate, Guanidin, Typ Melamin, Guanidinderivate, Cyanamid, Dicyandiamid, Sul-fonamide und/oder Anilin sowie deren Salze in Wasser bzw. Mischungen aus 5 bis 99 Gew.% Wasser und 95 bis 1 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 90 Masse% homogenisiert werden, wobei der Masseanteil der mehrfunktionellen C₁-C₃₀ Aminoverbindungen, bezogen auf das wasserfreie anorganische Partikel, 20 bis 5000 Masse% beträgt, nachfolgend zu der Dispersion der beladenen anorganischen Partikel, gegebe-nenfalls nach partieller Abtrennung der flüssigen Phase, Aminoplastprepolymere vom Typ Dicyandiamidharze, Harnstoffharze. Cyanamidharze, Melaminharze. Guanaminharze und/oder Anilinharze mit einem Sulfonamidharze, Molmassenzahlenmittel von 150 bis 1000 als Lösung in Wasser und/oder in organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen mit einem Harzanteil von 30 bis 98 Masse% sowie gegebenenfalls 0,1 bis 2,0 Masse%, bezogen auf die Aminoplastprepolymere, saure Katalysatoren, bei 20 bis 90°C eingetragen und umgesetzt werden, wobei der Aminoplastanteil in der Dispersion, bezogen auf das wasserfreie anorganische Partikel, 0,1 bis 20 Masse%, der Feststoffgehalt der Dispersion an anorganischen Partikeln 0,5 bis 35 Masse% und die Verweilzeit 10 bis 45 min beträgt, und nachfolgend die modifizierten anorganischen Partikel Abtrennung der flüssigen Phase bei 20 bis 180°C und einer Verweilzeit von 0,1 bis 8 Std. getrocknet werden.

10. Verfahren zur Herstellung modifizierter anorganischer Partikel mit Schicht-struktur, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Rührreaktor Suspensionen von anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur in Wasser bzw. Mischungen aus 5 bis 99 Gew.% Wasser und 95 bis 1 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt von 2 bis 35 Masse% bei 20 bis 100°C und einer Verweilzeit von 10 bis 180 min mit Lösungen oder Suspensionen von mehrfunktionellen C₁-C₃₀ Aminoverbindungen vom Typ Melamin, Melaminderivate, Harnstoff, Harnstoffderivate, Cyanamid, Dicyandiamid, Sulfonamide Guanidin, Guani-dinderivate und/oder Anilin sowie deren Salze in Wasser bzw. Mischungen aus 5 bis 99 Gew.% Wasser und 95 bis 1 Masse% C₁-C₈-Alkoholen mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 90 Masse% homogenisiert werden,

wobei der Masseanteil der mehrfunktionellen C₁-C₃₀ Aminoverbindungen, bezogen auf die wasserfreien anorganischen Partikel, 20 bis 5000 Masse% beträgt, nachfolgend zu der Dispersion der beladenen anorganischen Partikel, gegebenenfalls nach partieller Abtrennung der flüssigen Phase, 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die wasserfreien anorganischen Partikel, C₁-C₁₀-Aldehyde als 5 bis 50% Lösungen in Wasser bzw. Mischungen aus 5 bis 99 Gew.% Wasser und 95 bis 1 Masse% C₁-C₈-Alkoholen, die gegebenenfalls 0,05 bis 1,0 Masse%, bezogen auf die C₁-C₁₀-Aldehyde, saure Katalysatoren enthalten, innerhalb 10 bis 90 min bei 50 bis 90°C zugesetzt werden, und nachfolgend die modifizierten anorganischen Partikel unter Abtrennung der flüssigen Phase bei 20 bis 180°C und einer Verweilzeit von 0,1 bis 8 Std. getrocknet werden.

- 11. Verwendung von modifizierten anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur nach Anspruch 1 zum Flammfestmachen von Kunststoffen, bevorzugt in Kombination mit anorganischen und/oder organischen Salzen mit Ammonium-, Alkylammonium-, Arylammonium, Phosphonium-, Alkylphosphonium-, Aryl-phosphonium- Alkali-und/oder Erdalkali-Kationen und/oder Phosphat-, Phosphit-, Phosphonat-, Silikat-und/oder Borat-Anionen und/oder mit mehrwertigen Alkoholen vom Typ Erythrit, Pentaerythrit, Pentit und/oder Hexit , sowie als Additiv zur Erhöhung der Kratzfestigkeit, UV-Beständigkeit und Verbesserung der Barriereeigenschaften von Kunststoffen und Kunststofflaminaten, sowie als Katalysator bzw. Katalysatorträger.
- 12. Polyolefine, enthaltend 1 bis 60 Masse%, bezogen auf die eingesetzten Polyolefine, modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur nach Anspruch 1 sowie gegebenenfalls als weitere Zusatzstoffe anorganische bzw. organischen Salze, Füllstoffe, Verstärkerstoffe, polymere Dispergatoren, Hilfsstoffe und/oder mehrwertige Alkohole, wobei die anorganischen bzw. organischen Salze Salze mit Ammonium-, Alkylammonium-, Phosphonium-, Alkylphosphonium-, Arylphosphonium-, Alkali-und/oder Erdalkali-Kationen und/oder Salze mit Phosphit-, Phosphat-, Phosphonat-, Silikat- und/oder Borat-Anionen sind, die bis zu 25 Masse% im Polyolefin enthalten sein können,

wobei die Füllstoffe und/oder Verstärkerstoffe anorganische bzw. organische Füllstoffe und/ oder Fasem sind, die bis zu 40 Masse% im Polyolefin enthalten sein können.

wobei die polymeren Dispergatoren wasserlösliche, in Wasser dispergierbare und/oder in Wasser emulgierbare Polymere sind, die bis zu 3 Masse% im Polyolefin enthalten sein können,

und wobei die mehrwertigen Alkohole mehrwertige Alkohole vom Typ Erythrit, Pentaerythrit, Pentit und/oder Hexit sind, die bis zu 15 Masse% im Polyolefin enthalten sein können.

13. Duroplastische Kunststoffe, enthaltend 2 bis 80 Masse%, bezogen auf die eingesetzten duroplastischen Kunststoffe, modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur nach Anspruch 1 sowie gegebenenfalls als weitere Zusatzstoffe anorganische bzw. organischen Salze, Füllstoffe, Verstärkerstoffe, polymere Dispergatoren, Hilfsstoffe und/oder mehrwertige Alkohole,

wobei die anorganischen bzw. organischen Salze Salze mit Ammonium-, Alkylammonium-, Phosphonium-, Alkylphosphonium-, Arylphosphonium-, Alkali-und/oder Erdalkali-Kationen und/oder Salze mit Phosphit-, Phosphat-, Phosphonat-, Silikat- und/oder Borat-Anionen sind, die bis zu 60 Masse% in den duroplastischen Kunststoffen enthalten sein können,

wobei die Füllstoffe und/oder Verstärkerstoffe anorganische bzw. organische Füllstoffe und/oder Fasern sind, die bis zu 70 Masse% in den duroplastischen Kunststoffen enthalten sein können,

wobei die polymeren Dispergatoren wasserlösliche, in Wasser dispergierbare und/oder in Wasser emulgierbare Polymere sind, die bis zu 5 Masse% in den duroplastischen Kunststoffen enthalten sein können,

und wobei die mehrwertigen Alkohole mehrwertige Alkohole vom Typ Erythrit, Pentaerythrit, Pentit und/oder Hexit sind, die bis zu 30 Masse% in den duroplastischen Kunststoffen enthalten sein können.

14. Halbzeuge und Formstoffe aus Polyolefinen bzw. duroplastischen Kunststoffen enthaltend modifizierte anorganische Partikel mit Schichtstruktur sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe nach Anspruch 12 oder 13 in Form von Folien, Prepregs, Fasern, Platten, Rohren, Beschichtungen, Hohlkörpern, Spritzgusserzeugnissen und Schaumstoffen.